JP 2004-26680 A 2004.1.29

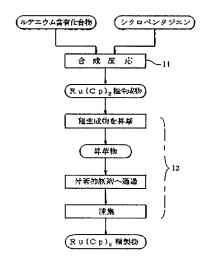
| (19) 日本国特許厅 (J P | (12) 公開特 | 許公 | 報(A) | (11) 特許出願公開番号 特開2004-26680 (P2004-26680A) |
|-------------------------|------------------------------|----------|----------|---|
| | | | (43) 公開日 | ¥ |
| (SI) Int.Cl. 7 | F 1 | | | テーマコード(参考) |
| CO7F 17/02 | CO7F | • | | 4H050 |
| CO7F 15/00 | CO7F | 15/00 | Α | 4 K O 3 O |
| C23C 16/18 | C23C | 16/18 | | 4M1O4 |
| HO1L 21/28 | HO1L | | 301R | |
| HO1L 21/295 | HO1L | | C | |
| | | 審賞請 | 水 未請求 請求 | で項の数 3 OL (全 10 頁) |
| (21) 出願番号 | 待願2002-182995 (P2002-182995) | (71) 出願ノ | - | |
| (22) 出願日 | 平成14年6月24日 (2002.6.24) | | | アル株式会社 |
| | | | | 日区大手町1丁目5番1号 |
| | | (74) 代理/ | | <u> </u> |
| | | l | 弁理士 須田 | 日 正義 |
| | | (72) 発明者 | | |
| | | | | 8那珂町向山1002番地14 |
| | |) | |)アル株式会社総合研究所那可 |
| | | | 研究センター | -内 |
| | | (72) 発明者 | | |
| • | | | | 「那珂町向山1002番地14 「カード」 |
| • | | | | リアル株式会社総合研究所那珂 |
| | | | 研究センター | -M |
| | | | | |
| | | | | 最終頁に続く |

(54) 【発明の名称】ルテニウム化合物及びその製造方法並びに該化合物により得られたルテニウム含有薄膜

(57)【要約】

【課題】 個体昇華法を用いた有機金属化学蒸着法により 良好な気化特性が得られるルテニウム化合物を提供する 。段差塗布性及び表面モフォロジーに優れ、電気的特性 の良好なルテニウム含有糊膜を提供する。

【解決手段】ビス(シクロペンタジエニル)ルテニウム 鉗体からなるルテニウム化合物であって、この化合物中 に含まれるナトリウム又はカリウムのいずれか一方又は 双方の含有量が5 p p.m以下であることを特徴とする。 【選択図】 図1



(2)

JP 2004-26680 A 2004.1.29

【特許請求の範囲】

【請求項1】

ビス(シクロペンタジエニル)ルテニウム錯体からなるルテニウム化合物であって、 前記化合物中に含まれるナトリウム又はカリウムのいずれか一方又は双方の含有量が 5 p p m以下であることを特徴とするルテニウム化合物。

【請求項2】

ルテニウム含有化合物とシクロペンタジエンを用いてビス (シクロペンタジエニル) ルテニウム錯体の粗生成物を得る工程 (11)と、

前記得られた粗生成物を昇華させて精製物を捕集する工程(12)と

を含むルテニウム化合物の製造方法において、

前記昇華及び捕集工程(12)は粗生成物を昇華させた昇華物を捕集する際に、前記昇華物を付着抑制剤中に通過させて前記昇華物中のナトリウム又はカリウムのいずれか一方叉は双方を除去する

ことを特徴とするルテニウム化合物の製造方法。

【請求項3】

請求項1記載のルテニウム化合物又は請求項2記載の製造方法により得られたルテニウム 化合物により成膜されたルテニウム合有薄膜。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、有機金属化学蒸着(Metal Organic Chemical Vapor Deposition、以下、MOCVDという。)法に適したルテニウム化合物及びその製造方法並びに該化合物により得られたルテニウム含有薄膜に関する。更に詳しくは、固体昇華法を用いたMOCVD法に最適なルテニウム化合物及びその製造方法並びに該化合物により得られたルテニウム含有薄膜に関するものである。

[0002]

【従来の技術】

パーソナルコンピュータ、ワークステーションのメインメモリーとして使われるDRAM(Dynamlc Random Access Memory)は高集積化の動きがめまぐるしく、高集積化に対応可能な誘電体材料や電極材料の技術開発が盛んである。誘電体材料に所定の誘電特性を付与するためには、酸化雰囲気下での結晶化熱処理がある。誘電体と積層される電極の材質には、従来ポリシリコン、タングステン、窒化チタン等が使われてきたが、酸素雰囲気で高温熱処理を行うと電極が酸化してしまうため、電極の耐熱性に問題があった。そこで高融点で酸紫と反応しにくいPtや酸化しても電気で導性を有するRu、RuO₂、Ir、IrO₂が注目されている。RuやRuO₂を成膜する方法は、現在スパッタ法が広く用いられているが、今後更に進む高集積化に伴って要求される微細加工のためにMOCVD法が検討されている。

[0003]

R u を用いたMOCVD材料としてはシクロペンタジエン系のビス(シクロペンタジエニル)ルテニウム(以下、Ru(Cp) $_2$ という。)錯体やビスエチルシクロペンタジエニルルテニウム(以下、Ru(EtCp) $_2$ という。)錯体、 $_3$ ジケトン系のトリス $_2$ 、 $_5$ 、 $_6$ 、 $_6$ テトラメチル $_3$ 、 $_5$ へプタジオナートルテニウム(以下、Ru(DPM) $_3$ という。)錯体等が用いられている。

このうち、Ru(DPM)3錯体はRu(Cp)2錯体やRu(EtCp)2錯体と比較すると蒸気圧が低いため、MOCVD原料として使用される頻度は低い。またRu(EtCp)2錯体は室温付近で液体として存在するため、従来の成膜装置を利用でき、また従来のマスフローコントローラによる流量制御が可能であるために、原料供給の安定化が図れるという利点がある。しかし、空気に対して不安定であり、その取扱いが難しい問題点があった。Ru(Cp)2錯体は、室温付近では固体として存在し、更に有機溶媒に殆ど溶解しないことから成膜室への供給を昇載法に頼らなければならないため、供給量の増加

10

20

30

40

10

(3)

JP 2004-26680 A 2004, 1, 29

と安定性に問題があるが、空気に対して安定であり、取扱いが容易であるという有利な点を有している。

[0004]

Ru (Cp) 2 錯体を用いたMOCVD法による成膜についての研究は、Thin Solid Films 287 (1996) P. 74-79 (P. C. Liaob)、Jpn. J. Appl. Physics. 38 (1999) 2194-2199 (青山ら)、第47回応用物理学会学術調演会調演予稿集P515 (門島ら)、特開2001-234347号公報(元ら)によってそれぞれ報告されている。これらによると固体昇華法を用いたMOCVD法により、RuやRuO2 膜を成膜し、特性の優れた膜を得ている。

[0005]

【発明が解決しようとする課題】

しかし、前述したRu(Cp)。錯体を用いたMOCVD法による成膜についての研究報告は、成膜したRuやRuO。膜の特性及び成膜法を評価することに主眼を置いており、原料であるRu(Cp)。錯体中に含まれる不純物含有量等が成膜に及ぼす影響についての記述はない。

従来の製造方法により得られる Ru(Cp) $_2$ 錯体にはナトリウムやカリウム等の不純物が少なからず含まれている。本発明者らは、 Ru(Cp) $_2$ 錯体中に含まれるこれらの不純物含有量が多い場合、 Ru(Cp) $_2$ 錯体の気化特性が悪化することを突き止めた。

[0006]

Ru(Cp)。錯体中に混入している上記不純物がどのような化学的形態をとっているかは不明である。しかしシクロペンタジエン(以下、Cpという。)とナトリウムやカリウムとの化合物であるNaCpやKCpは非常に反応性が大きいことが知られていることから、Ru(Cp)。錯体中に多くのナトリウムやカリウムが含まれていると、この錯体を加熱保存などを行った場合、NaCpやKCp等の化合物やこれら化合物とRuとの複合物が形成され、更にこの複合物が加熱保存中に変質し、変質物による作用によりRu(Cp)。錯体の変質が誘起されるため、Ru(Cp)。錯体の気化特性が悪化すると考えられる。

[0007]

本発明の目的は、固体昇華法を用いたMOCVD法により良好な気化特性が得られるルテニウム化合物を提供することにある。

本発明の別の目的は、段差塗布性及び表面モフォロジーに優れ、電気的特性の良好なルテニウム含有薄膜を提供することにある。

[0008]

【課題を解決するための手段】

請求項1に係る発明は、Ru (Cp) 2 錯体からなるルテニウム化合物の改良であり、その特徴ある構成は、化合物中に含まれるナトリウム又はカリウムのいずれか一方又は双方の含有量が5ppm以下であるところにある。

請求項1に係る発明では、化合物中に含まれるナトリウム又はカリウムのいずれか一方又は双方の含布量を上記数値範囲内とすることにより、ルテニウム含有薄膜形成時において、ナトリウム又はカリウムのいずれか一方又は双方とCpとが化合物やこれら化合物とRuとの複合物を形成し難くなるため、この複合物を起因とするRu(Cp)2 錐体の気化特性の劣化を抑制できる。

[0009]

請求項2に係る発明は、図1に示すように、ルテニウム含有化合物とCpを用いてRu(Cp)2 錯体の粗生成物を得る工程11と、得られた粗生成物を昇華させて精製物を捕集する工程12とを含むルテニウム化合物の製造方法の改良である。

その特徴ある構成は、昇華及び捕集工程12が粗生成物を昇華させた昇華物を捕集する際に、昇華物を付着抑制剤中に通過させて昇華物中のナトリウム又はカリウムのいずれか一方又は双方を除去するところにある。

[0010]

50

20

(4)

JP 2004-26680 A 2004.1.29

請求項2に係る発明では、昇華及び捕集工程12で昇華物を付着抑制剤中に通過させることにより、Ru (Cp) 2 錯体中に含まれるナトリウム又はカリウムのいずれか一方又は双方の含有量を効率的に低減する。

[0011]

請求項3に係る発明は、請求項1記載のルテニウム化合物又は請求項2記載の製造方法により得られたルテニウム化合物により成膜されたルテニウム含有薄膜である。

請求項3に係る発明では、請求項1記載のルテニウム化合物又は請求項2記載の製造方法により得られたルテニウム化合物は、固体昇華法を用いたMOCVD法により良好な気化特性が得られるため、むらのない均一なルテニウム含有薄膜が得られる。従って、得られたルテニウム含有薄膜は段差塗布性及び表面モフォロジーに優れ、電気的特性に優れる。【0012】

【発明の実施の形態】

次に本発明の実施の形態を説明する。

本発明者らは、ルテニウム化合物において、この化合物に含まれる不純物がMOCVD法を川いた成膜に及ぼす影響に関して鋭意検討した結果、ルテニウム化合物に含まれる不純物のうち、ナトリウム又はカリウムのいずれか一方又は双方の含有量を最適化することによって、適度な成膜速度を実現できることを確認した。

[0013]

次に本発明のルテニウム化合物の製造方法を説明する。

光ず、図1に示すように、ルテニウム含有化合物とCpを用いてRu(Cp) $_2$ 錯体の粗生成物を得る(工程11)。この工程11では、従来より行われている合成方法を用いてRu(Cp) $_2$ 錯体の粗生成物を得る。

第1溶媒中に塩化ルテニウム水和物RuCl3 ・nH2 〇を溶解する。第1溶媒としては、エタノール、イソプロパノール、メタノール等のアルコールが挙げられる。この溶解液にCpを添加し、更に金属亜鉛粉末を添加して次の式(1)に示すような反応を行わせる

[0014]

[化1]

2RuC13 + 4C6H6 + 3Zn

 \rightarrow 2 R u (C p)₂ + 3 Z n C l₂ + 2 H₂ ... (1)

[0015]

反応液を濾過して第1溶媒と溶媒に溶解した塩化亜鉛を取除いた後、ろ別した反応物を第2溶媒に溶解して抽出する。第2溶媒としては、テトラヒドロフラン、ベンゼン、n へペンタンが挙げられる。抽出液から第2溶媒を除去することにより、R u (Cp) 2 錯体の粗生成物が得られる。

[0016]

また、Organic synthesis (1961) P96-98に示される方法を用いてRu(Cp)。錯体の粗生成物を合成してもよい。上記文献に記載された方法では、ナトリウムを2ジメトキシエタン中に懸濁させ、この懸濁液にCpを滴下してナトリウムを溶解させる。ここでは次の式(2)に示す反応が起こる。

[0017]

[化2]

(5)

JP 2004-26680 A 2004.1.29

 $2C_6H_6 + 2Na \rightarrow 2C_6H_6^{\theta}Na^{\theta} + H_2$

... (2)

[0018]

Cpとナトリウムとの反応により水素の発生が終了するときには、混合液を選流溫度より も僅かに低い温度に保持する。全てのナトリウムが溶解しない場合には、溶液を室温に冷 却し、数mlのCpを加えて、混合液をナトリウムが完全に溶解するまで再度加熱する。 式(2)に示す反応を終えた混合液に3塩化ルテニウムと金属ルテニウムとをそれぞれ加 え、巖流温度より僅かに低い温度に保ち、窒素雰囲気下で加熱攪拌することにより、混合 物を反応させる。ととでの反応を次の式(3)に示す。

10

[0019]

[化3]

6 C 6 H 6 6 N a 6 + 2 R u C l 5 + R u

$$\rightarrow 3Ru(Cp)_2 + 6NaCl \qquad \cdots (3)$$

[0020]

式(3)に示す反応が終了したら、攪拌しながら溶媒をアスピレーターで除去することに より、Ru(Cp)2錯体の粗生成物が得られる。

20

[0021]

なお、本実施の形態では工程11の粗生成物を得る反応として上記2種類の方法を記載し たが、これらの合成方法に規定されるものではない。

[0022]

次いで、得られた粗生成物を昇華させて精製物を捕集する(工程12)。

この工程12では、粗生成物を減圧や加熱することにより昇筆させ、この昇華物を捕集し て精製する。

[0023]

本発明の特徴ある構成は、この昇華及び捕集工程12が粗生成物を昇華させた昇華物を捕 集する際に、昇華物を付着抑制剤中に通過させて昇華物中のナトリウム又はカリウムのい ずれか一方又は双方を除去することにある。

40

50

昇華物を捕集する前に、付替抑制剤に通過させて昇華物に含まれるナトリウム、カリウム 成分を取除く。昇華物を付着抑制剤へ通過させずに捕集して精製物を得た場合、Ru(C p) a 錯体中にはナトリウムやカリウムが本発明で規定した範囲以上の最が含まれている のに対し、付着抑制剤に界華物を通過させることによって、昇華物中のナトリウム、カリ ウム含有量を効率的に低減させることができる。付着抑制剤としては、ガラスウール、シ リカゲル、アルミナ、活性炭粉等が挙げられる。

[0024]

この工程12は図2に示される装置により行われる。

この装置20は、有底の円筒状の容器21とこの容器を密閉する蓋22を有する。容器の 外部にはこの容器を加熱するヒータ23が設けられる。蓋の中心孔22aには二重管構造 の精製物捕集管24が貫通して容器の内部に臨むように設けられる。容器21の側壁上部 には容器を真空状態にするための吸引口21aが設けられる。精製物捕集管24は外管2 4aとこの外管中心に内管24bを有し、この内管は外管頂部を貫通して設けられる。蓋 の中心孔 2 2 a から突出した外管側部には冷却水導入口 2 4 c が設けられる。容器内部の 外管24aの下端と容器21の内底部との間には付着抑制剤26が設けられる。

このように構成された装置20により、得られた粗生成物を昇華してその昇華物を捕集す る方法について説明する。

先ず容器底部に工程11で得られたRu(Cp) 2 粗生成物27を入れる。次いで付着抑

(6)

JP 2004-26680 A 2004.1.29

制剤26を容器内部に固定し、精製物捕集管24付きの蓋22で容器21を密閉し、容器内部を気密状態にする。吸引口21aから容器内部の空気を排出して容器を真空状態にするとともにヒータ23により容器底部を加熱する。一方、導入口24cから冷却水を導入して外管24a全体を冷却した後、内管24b底部から内管24bを通して排出する。ヒータ23の加熱によりRu(Cp)2粗生成物27が加熱され、Ru(Cp)2粗生成物が昇華する。昇華したRu(Cp)2は付着抑制剤26を通過し、このときに昇華物中のナトリウム、カリウムなどの不純物成分が取除かれる。不純物成分が取除かれた昇華物は冷却水で冷却された外管24aの外周面に付着し、固体の精製されたRu(Cp)2として捕集される。

[0026]

10

このように上記工程 I I 及び工程 I 2 を経ることにより、本 発明のルテニウム化合物であるナトリウム又はカリウムのいずれか一方又はその双方の含有量が 5 p p m 以下である R u (C p) 2 錯体が得られる。

[0027]

図3に示すように、 固体昇華法を用いたMOCV D装置は、成膜室30を備え、装置全体を加熱装置31により覆った構成となっている。成膜室30の内部にはヒータ32が設けられ、ヒータ32上には基板33が保持される。この成膜室30の内部は圧力計34及びニードルバルブ36を備える配管37により真空引きされる。加熱装置31は原料タンク38を備え、この原料タンク38には常温で固体のナトリウム又はカリウムのいずれか一方又はその双方の含有量が5ppm以下に制御されたRu(Cp)2錯体を貯蔵する。原料タンク38にはガス流量調節装置39を介してキャリアガス導入管41が接続され、また原料タンク38には供給管42が接続される。供給管42にはフィルタ43、ニードルバルブ44及びガス流量調節装置46がそれぞれ設けられ、供給管42は成膜室30に接続される。成膜室30にはニードルバルブ47、ガス流量調節装置48を介して酸素ガス導入管49が接続される。

[0028]

この装置では、加熱装置31により原料タンク38が約180℃に加熱されてタンク38内に貯蔵されたRu(Cp)2 錯体が徐々に昇華する。キャリアガスが導入管41から原料タンク38内に導入され、原料タンク38内で昇華したRu(Cp)2 錯体を供給管42により成膜室30に搬送する。キャリアガスとしては、アルゴン、ヘリウム、窒素等が挙げられる。また、酸素ガスが酸素ガス導入管49から成膜室30内に供給される。成膜室30内において、Ru(Cp)2 錯体の蒸気が酸素とともに熱分解され、生成したRu或いはRuO2 が基板33上に堆積する。これにより均一なルテニウム含有薄膜が形成される。

[0029]

【実施例】

次に本発明の実施例を比較例とともに詳しく説明する。

く実施例1>

ガラスウールからなる付着抑制剤を川いて製造したナトリウムの含有量を1.4ppmとしたRu(Cp)2 錯体をアルゴン雰囲気下でアンプル瓶に封管した。このアンプル瓶を加熱炉で200℃に加熱し、そのまま72時間保持した。アンプル瓶を加熱炉から取出して、空冷して室温まで戻した。窒温に戻したアンプル瓶中のルテニウム化合物をTG-DTA装置(MAC-science社製)により気化特性を測定した。TG-DTA装置による測定条件を表1に示す。

[0030]

【表 1 】

(7)

JP 2004-26680 A 2004, 1, 29

| 温度 | 25℃~500℃ (昇温速度10℃/min) |
|------------------------|---------------------------|
| 压力 | 101. 3kPa |
| キャリアガス (Ar) 流 昼 | 100sccm |
| 測定セル | アルミナ製 |
| 測定装置 | MAC-science製 TGA-2000 |

10

[0031]

<実施例2>

ガラスウールからなる付新抑制剤を川いて製造したカリウムの含有量を 1.7 ppmとした Ru (Cp) 2 錯体を用いた以外は実施例 1 と同様にして TG - DTA 装置で気化特性を測定した。

[0032]

<比較例1>

付着抑制剤を用いずに製造したナトリウムの含有量を 6 . 0 p p m とした R u (C p) 2 20 錯体を用いた以外は実施例 1 と同様にして T G - D T A 装置で気化特性を測定した。

く比較例2>

付着抑制剤を用いずに製造したカリウムの含有量を 6.3 p p m とした R u (C p) 2 錯体を用いた以外は実施例 1 と同様にして T G ー D T A 装置で気化特性を測定した。

[0033]

<比較試験及び評価>

実施例1、2及び比較例1、2で得られたTG~DTA装置による150℃における気化量を表2に示す。

[0034]

【表2】

30

| | 不純物及びその含有量[ppm] | | 気化量[wt%] |
|------------|-----------------|------|----------|
| 実施例1 | Na | 1.4 | 4. 6 |
| <i>"</i> 2 | К | 1. 7 | 4. 8 |
| 比較例1 | Na | 6, 0 | 8. 5 |
| <i>"</i> 2 | К | 6, 3 | 7. 9 |

40

[0035]

表2より明らかなように、Ru(Cp)2錯体中の不純物含有量が5ppmを越える比較例1及び2は、実施例1及び2よりも150℃における気化量が増加する結果が得られた。Ru(Cp)2錯体は150℃程度の温度では蒸気圧が低く、気化し難い。このことから気化量が多いということは気化し易い不純物が多いことを意味している。このことから発明で規定した範囲以上の不純物を含むRu(Cp)2錯体は、高温保存をした後では、気化特性が悪化することが判った。Ru(Cp)2錯体が気化する温度よりも低温の条件で気化量が多くなるということは、Ru(Cp)2錯体以外の成分による気化が多く発生していることを意味する。これはMOCVD法により成膜するにあたって、膜の性質に大きな悪影響を与える。これに対してRu(Cp)2錯体中に含まれる不純物含有量を本発

JP 2004-26680 A 2004.1.29

明で規定した範囲内に制御した実施例1及び2では、その気化量が比較例1及び2より減少している。これはナトリウム、カリウムとCpとで形成される複合物が少なく、この複合物を起因とするRu(Cp)2錯体の変質が誘起される度合いが小さいため、Ru(Cp)2錯体の気化特性の劣化が抑制されたと考えられる。

[0036]

【発明の効果】

【図面の簡単な説明】

- 【図1】本発明のルテニウム化合物の製造方法の各工程を示す図。
- 【図2】本発明の昇華及び捕集工程において用いられる装置の説明図。
- 【図3】固体昇筆法を用いたMOCVD装置の概略図。

【符号の説明】

- 20 昇華捕集装置
- 2 1 容器
- 2 1 a 吸引口
- 2 2 薫
- 22a 蓋中心孔
- 23 ヒータ
- 2.4 精製物捕集管
- 2 4 a 外管
- 2 4 b 内管
- 2 4 c 冷却水導入口
- 26 付着抑制剂
- 30 成膜室
- 31 加熱装置
- 32 ヒータ
- 3 3 基板
- 3 4 圧力計
- 36 ニードルバルブ
- 3 7 配管
- 38 原料タンク
- 39 ガス流量調節装置
- 41 キャリアガス導入管
- 4 2 供給質
- 43 フィルタ
- 44 ニードルバルブ
- 4.6 ガス流量調節装置
- 47 ニードルバルブ
- 48 ガス流量調節装置
- 49 酸素ガス導入管

40

30

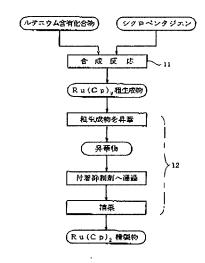
10

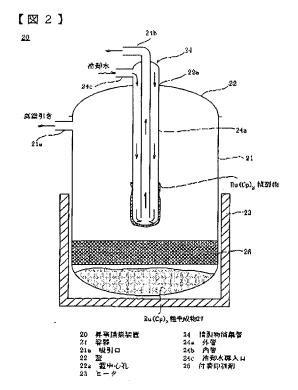
20

(9)

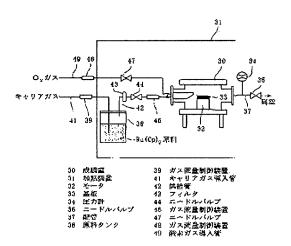
JP 2004-26680 A 2004, 1, 29

[図1]





[図3]



フロントページの続き

(72)発明者 柳澤 明男

茨城県那珂郡那珂町向山 1 0 0 2 番地 1 4 三菱マテリアル株式会社総合研究所那珂研究センター 内

(72) 発明者 小木 勝実

茨城県那珂郡那珂町向山 I O O 2 番地 1 4 三菱マテリアル株式会社総合研究所那珂研究センター内

Fターム(参考) 4㎡050 AA02 AB90 AD10 WB11 WB21

4K030 AA11 BA01 BA35 CA04 LA11 LA15

4M104 BB04 BB36 DD45